

PREPARASI LAPISAN HIDROKSIAPATIT PADA SUBSTRAT STAINLESS STEEL 316 DENGAN METODE DEPOSISI ELEKTROFORESIS

(PREPARATION OF HYDROXYAPATITE FILM ON STAINLESS STEEL 316 SUBSTRATES USING ELECTROPHORETIC DESPOSITION METHOD)

Lia Aprilia, Ratno Nuryadi, Winda Rianti, Dwi Gustiono dan Nendar Herdianto

Pusat Teknologi Material, BPPT
BPPT Gedung II Lt. 22. Jl. M.H. Thamrin No. 8 Jakarta 10340

Email : aptx7486@gmail.com

ABSTRAK

Hidroksiapatit (HA) sangat berpotensi untuk digunakan dalam implantasi jaringan keras. Makalah ini memaparkan pelapisan HA pada substrat stainless steel 316 untuk meningkatkan sifat mekanis HA dengan menggunakan metode deposisi elektroforesis. Pengaruh tiga parameter yaitu variasi waktu deposisi (15 menit dan 60 menit), kehalusan permukaan (600 *grit* dan 1200 *grit*), dan suhu *sintering* (800 °C, 900 °C, 1000 °C, dan 1200 °C) terhadap lapisan HA diamati. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelapisan HA pada substrat SS 316 lebih tebal pada waktu deposit 60 menit, dengan hasil padat dan homogen didapatkan pada kondisi permukaan substrat yang telah diampas dengan kertas silikon karbida 1200 *grit* dan suhu *sintering* 900 °C.

Kata kunci : Hidroksiapatit, Implantasi, Deposisi elektroforesis, Silikon karbida

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) has a high potential for use in hard-tissue implantation. This paper describes coating of HA on stainless steel 316 substrates to improve the mechanical properties of HA using electrophoretic deposition method. The influence of three parameters such as deposition time (15 and 60 minutes), surface effect (600 and 1200 grit), and sintering temperature (800 °C, 900 °C, 1000 °C and 1200 °C) against the HA coating was observed in this work. The results showed that the HA coating on 316 SS substrates have thicker deposit at 60 minutes deposit time than the others. Dense and homogeneous coating was obtained on the substrate surface that has been treated with 1200 grit silicon carbide paper and sintered at 900 °C temperature.

Key words : Hydroxyapatite, Implantancy, Electrophoretic deposition, Silicon carbide

PENDAHULUAN

Hidroksiapatit ($\text{HA}, \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), telah menjadi subyek penelitian yang luas untuk digunakan dalam implantasi jaringan keras karena kemampuannya dalam memacu pertumbuhan tulang dan berikatan langsung ke tulang (Shors, *et.al.*, 1993; Aoki, 1991). Ini didasarkan pada kenyataan bahwa HA memiliki struktur yang mirip dengan fase anorganik utama tulang dan gigi (Aoki, 1991). HA juga memiliki biokompatibilitas, bioaktiitas dan osteo-konduktivitas yang sangat baik (Murugan, *et.al.*, 2004). Keterbatasan utama bahan bioaktif ini adalah kekuatan tarik yang lemah, *fatigue*

resistance rendah, ketidaksesuaian modulus elastisitas, dan *resultant stress shielding*. Untuk itu, HA biasanya dilapiskan pada permukaan prostetik logam untuk mendapatkan efek sinergis dari bioaktivitas dan kekuatan mekanik yang tinggi (Xiao, *et.al.*, 2006).

Material logam yang umum digunakan pada prostetik ortopedik yang menahan beban (*load bearing implant*) salah satunya adalah baja tahan karat *Austenitic Stainless Steel* (SS) 316 L karena harganya yang relatif murah dan tahan korosi (Sridhar, *et.al.*, 2003). Pada penelitian ini digunakan substrat SS 316 yang sifatnya tidak

jauh berbeda dengan SS 316 L. Pelapisan HA pada material logam tersebut juga dapat menghalangi pelarutan ion-ion yang dikeluarkan logam ke aliran darah, karena dalam lingkungan fisiologi, logam ini terdegradasi dan mengeluarkan ion-ion ke dalam aliran darah yang berpotensi racun (Saju, *et.al.*, 2007).

Ada banyak teknik yang telah digunakan untuk pelapisan HA pada implan logam, seperti *dip coating* (Mavis, *et.al.*, 2000), *plasma spray* (Yan, *et.al.*, 2003), *ion implantation* (Baumann, *et.al.*, 2002), *sputtering* (Ding, 2003), *biomimetic coating* (Song, *et.al.*, 2004), *sol-gel* (Weng, *et.al.*, 2003), dan *electrophoretic deposition* (Wei, *et.al.*, 1999; Meng *et.al.*, 2003). Metode yang saat ini banyak digunakan untuk mendeposisikan HA adalah dengan *plasma spraying* (Mabruri, 2009). Akan tetapi karena suhu yang sangat tinggi yang terjadi selama proses *plasma spraying*, lapisan yang dihasilkan tidak memiliki komposisi kimia yang tepat. Selain itu, lapisan yang dihasilkan dengan proses ini cukup tebal sehingga kekuatan adhesinya kurang bagus (Park, *et.al.*, 2002).

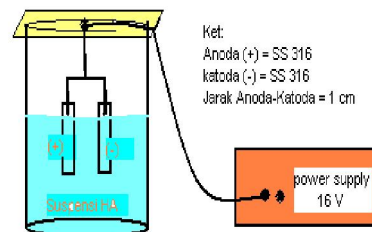
Metode deposisi elektroforesis (*electrophoretic deposition*, EPD) merupakan metode alternatif yang murah, sederhana, tidak ada batasan bentuk substrat, dan dapat menghasilkan lapisan dengan komposisi yang tepat, kekuatan adhesi yang bagus dan ketebalan yang bervariasi dari 1-500 mikrometer (Mabruri, 2009). Dibandingkan dengan teknik-teknik lainnya, proses EPD sangat fleksibel karena dapat dimodifikasi dengan mudah untuk aplikasi tertentu. Sebagai contoh, deposit dapat dibuat pada substrat datar, silinder atau bentuk lainnya dengan hanya sedikit perubahan dalam desain dan posisi elektroda. Metode ini menggunakan arus listrik untuk mendeposisikan partikel bermuatan dari suspensi di dalam cairan ke permukaan substrat yang bertindak sebagai elektroda (Tang *et.al.*, 2002).

Pada penelitian ini akan dipaparkan pelapisan HA pada baja SS 316 dengan metode deposisi elektroforesis dengan melihat pengaruh waktu deposisi, kehalusan permukaan, dan suhu *sintering*, sehingga didapatkan lapisan HA yang padat dan homogen.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan ammonia, kalsium nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), etilenadiaminatetra-



Gambar 1. Skematik alat EPD

asetat (EDTA), ammonium fosfat, urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), dan isopropanol. Skematik alat deposisi elektroforesis ditunjukkan pada Gambar 1.

Wadah suspensi yang digunakan adalah gelas piala Pyrex ukuran 250 ml. Plat SS 316 berukuran 30 mm x 10 mm x 1.5 mm yang telah dihomogenkan permukaannya digunakan sebagai elektroda. Katoda dan anoda yang digunakan adalah SS 316 dengan dimensi yang sama. Elektroda yang sudah terpasang dihubungkan dengan aparatus elektroforesis yang telah dirancang. Jarak antar elektroda ± 1 cm.

Metode

Sintesis Serbuk Hidroksiapatit

Hidroksiapatit dipreparasi dengan metode sol-gel. Pertama-tama dibuat larutan amonium dalam air dengan konsentrasi tertentu. Kemudian dibuat larutan kalsium nitrat dengan memasukkan beberapa gram $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sesuai dengan fraksi molekul dari persamaan reaksi kimia senyawa hidroksiapatit, ke dalam 200 mL air. Selanjutnya, larutan amonium dipanaskan pada 60 °C sambil diaduk, dan dimasukkan serbuk EDTA, lalu ditambahkan berturut-turut larutan kalsium nitrat, amonium fosfat dibasa dan urea.

Larutan yang terbentuk dipanaskan pada suhu antara 100 °C sampai 120 °C sambil diaduk. Gel putih yang terbentuk dikeringkan pada 340 °C selama 3 jam untuk menghilangkan komponen air. Untuk menghilangkan karbon yang masih tersisa, serbuk HA yang bercampur karbon tersebut diletakkan dalam alumina *boat* untuk dipanaskan pada suhu di atas 800 °C selama 2 jam di bawah kondisi udara yang mengalir; aliran udara diperlukan untuk mengalirkan karbondioksida yang terbentuk. Selanjutnya serbuk yang diperoleh dimasukkan

ke dalam air untuk membuat suspensi hidroksiapatit dan ditambahkan ammonium fosfat dibasa untuk menyeimbangkan rasio Ca/P menjadi 1,67 yang disyaratkan untuk aplikasi medis. Setelah dilakukan *spray drying* pada 120 °C maka diperoleh serbuk hidroksiapatit dengan rasio Ca/P sebesar 1,67.

Pembuatan Suspensi dan EPD

Suspensi dibuat dengan membuat 2,5% HA dalam 100 mL media organik. Media yang digunakan dalam penelitian ini adalah isopropanol. Suspensi didispersikan dalam ultrasonik selama 15 menit, dan langsung digunakan pada proses EPD secepatnya. Konduktivitas suspensi ditentukan dengan konduktometer.

Pengaruh Variasi Waktu Deposisi

Percobaan dilakukan dengan waktu deposisi 15 dan 60 menit dengan tegangan 16 V DC. Substrat SS 316 yang digunakan berukuran sama, yaitu 30 mm x 10 mm x 1.5 mm.

Pengaruh Variasi Kehalusan Permukaan

Sebelum deposisi, plat SS 316 diampas dengan kertas silikon karbida (SiC) 600 *grit* dan 1200 *grit* sambil dialiri air. Setelah itu, plat dicuci dalam larutan alkohol dan diletakkan dalam ultrasonik, kemudian dikeringkan di udara pada suhu kamar. Tegangan yang digunakan 16 V DC, waktu deposisi 15 menit dan 60 menit.

Pengaruh Variasi Waktu Sintering

HA dideposisi pada substrat selama 60 menit pada tegangan 16 V DC. Substrat yang telah terlapisi HA dilakukan *sintering* pada suhu 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1200 °C untuk meningkatkan adhesi lapisan menggunakan tungku biasa (tanpa aliran gas Argon dan tidak vakum). *Heating rate* 10 °C/menit dengan *holding time* selama 1 jam.

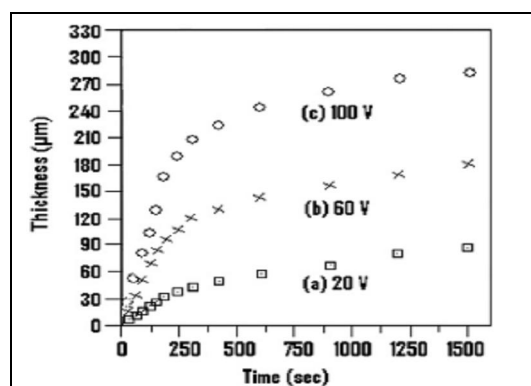
HASIL DAN PEMBAHASAN

Percobaan yang dilakukan bertujuan melihat pengaruh dari variasi waktu deposisi, kehalusan permukaan, dan suhu *sintering*. Pelarut yang digunakan adalah isopropanol karena isopropanol merupakan pelarut yang tepat untuk membuat suspensi hidroksiapatit pada proses EPD (Ducheine, *et. al.*, 1990).

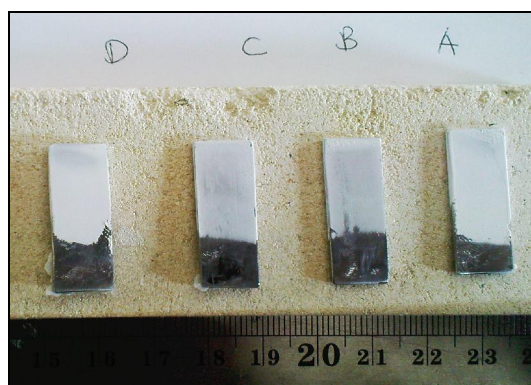
Pengaruh variasi waktu deposisi

Hasil yang didapatkan untuk deposisi selama 15 menit adalah lapisan HA yang terbentuk pada katoda membentuk lapisan yang seragam, namun tidak tebal. Lapisan mengelilingi seluruh permukaan katoda yang tercelup. Hasil yang didapatkan untuk deposisi selama 60 menit adalah terbentuk lapisan HA yang homogen dan tebal. Lapisan yang terbentuk lebih tebal dari lapisan yang terbentuk pada waktu 15 menit. Ini sesuai dengan percobaan yang dilakukan oleh Wang *et al.* (dapat dilihat pada Gambar 2) yaitu meningkatnya ketebalan seiring dengan meningkatnya waktu (Wang *et al.*, 2004).

Hal ini disebabkan waktu yang lebih banyak memberikan kesempatan lebih banyak pada partikel suspensi yang bermuatan positif untuk menempel pada katoda.



Gambar 2. Hubungan antara waktu deposisi dengan ketebalan pada tegangan berbeda (Wang *et al.*, 2004).



Gambar 3. Hasil pelapisan HA pada substrat dengan metode EPD pada waktu 15 menit (kiri) dan 60 menit (tengah)

Lapisan mengelilingi seluruh permukaan elektroda yang tercelup. Ini disebabkan arah medan listrik yang terjadi memutar mengelilingi katoda sehingga permukaan plat yang berada di dalam suspensi ikut *tercoating*.

Pengaruh Variasi Kehalusan Permukaan

Lapisan yang didapatkan pada waktu deposisi 60 menit lebih tebal dari lapisan pada 15 menit, terutama pada sisi yang berhadapan dengan katoda. Hal ini disebabkan medan listrik pada sisi plat yang berhadapan dengan katoda lebih kuat dari medan listrik disekitarnya. Plat yang diampas dengan kertas silikon karbida 600 grit menghasilkan lapisan HA yang tebal, pada dan homogen, namun plat yang diampas dengan kertas silikon karbida 1200 grit menghasilkan lapisan HA yang lebih tebal dari plat yang diampas dengan kertas silikon karbida 600 grit. Hasil pelapisan SS 316 dengan HA setelah diampas dapat dilihat pada Gambar 4.

Plat yang diampas dengan kertas silikon karbida 1200 grit memiliki permukaan lebih halus dari pada permukaan plat yang diampas dengan silikon karbida 600 grit. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa permukaan yang halus memiliki hasil lapisan HA yang lebih tebal. Salah satu fungsi pengamplasan adalah menghomogenkan permukaan substrat dan menghilangkan sisa pengotor pada substrat.

Pengaruh Variasi Suhu Sintering

Proses *sintering* yang dilakukan disebabkan adanya panas, yang disebut dengan *thermal sintering*. Pada penelitian ini digunakan waktu yang sama yaitu satu jam. Derajat proses *sintering* meningkat dengan bertambahnya waktu *sintering*, namun pengaruhnya kecil sekali bila dibandingkan dengan pengaruh yang diakibatkan perbedaan suhu *sintering* (Sontang, 2000). Maka penelitian ini difokuskan pada perubahan suhu *sintering*.

Sampel yang *disintering* pada suhu 800 °C, secara keseluruhan hasil coating mudah terkelupas jika digores dengan tangan. Pada suhu *sintering* 900 °C dan 1000 °C logam menghitam, permukaan tak sehalus sebelumnya, dan warna lapisan HA yang awalnya putih berubah menjadi agak kekuningan atau kecoklatan.

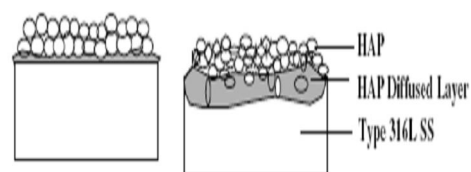
Pada suhu *sintering* 1200 °C, substrat menghitam seperti terbakar dan lapisan HA sangat mudah terlepas dari substrat. Hasil *sintering* substrat SS 316 pada berbagai suhu tersebut dapat dilihat pada Gambar 5. Skema substrat SS yang dilapisi HA setelah *sintering* dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 4. Hasil pelapisan substrat SS 316 yang diampas dengan kertas silikon karbida 1200 grit (A dan D) dan 600 grit (B dan C).



Gambar 5. Hasil *sintering* Substrat SS 316L pada temperatur 900 °C (A), 1000 °C (B&C), 1200 °C (D&E).



Gambar 6. Diagram skematik substrat SS 316 L yang dilapisi Hidroksiapatit (HAP) sebelum (kiri) dan setelah (kanan) *sintering* (Shridar, et.al., 2003)

Secara umum hasil *sintering* mudah luntur dan lapisan hidroksiapatit kurang merekat pada substrat logam. Hal ini kemungkinan disebabkan kondisi tungku yang tidak vakum dan tidak dialiri gas Argon. Permukaan plat SS yang dipanaskan diduga telah teroksidasi terlebih dahulu sebelum berikatan dengan HA, sehingga tidak membentuk ikatan antar molekul yang kuat dengan HA. Sedangkan partikel-parikel HA saling berikatan kuat (ikatan intra molekul) ketika dipanaskan. Substrat yang berubah menjadi hitam pada semua suhu *sintering* disebabkan oksidasi.

Hal yang perlu dikaji adalah efek suhu pada sifat lapisan dan substrat logam. Temperatur *sintering* yang rendah dapat menyebabkan lapisan berikatan lemah dan kepadatan yang rendah. Temperatur *sintering* yang tinggi dapat mengakibatkan degradasi substrat logam (oksidasi dan gangguan sifat mekanik) dan juga degradasi pada HA sebagai akibat dari dekomposisi substrat logam, HA membentuk kalsium fosfat anhidrat (Ruys, *et.al.*, 1995).

HA murni terurai menjadi kalsium fosfat anhidrat seperti trikalsium fosfat (TCP) pada suhu 1200 °C hingga 1450 °C. Pada suhu lebih tinggi dari 1350 °C, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ireversibel berubah menjadi $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Degradasi terjadi pada berbagai tingkatan dengan urutan $\alpha\text{-TCP} > \beta\text{-TCP} > \text{HAP}$ (Wei, *et.al.*, 1999). Penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa kehadiran partikel dalam matriks HA mengurangi suhu dekomposisi dari biasanya, kisaran 1300 °C hingga 1400 °C (HA murni) turun ke 750 °C hingga 1150 °C (Ruys, *et.al.*, 1992). Stainless steel 316L menginduksi dekomposisi di atas suhu 950 °C (Ruys, *et.al.*, 1992). sehingga kemungkinan pada suhu 1000 °C dan 1200 °C terjadi dekomposisi HA. Oleh karena itu, untuk meminimalkan degradasi HA dan logam, suhu ideal densifikasi harus di bawah 1000 °C. Maka pada penelitian ini dapat disimpulkan suhu *sintering* yang paling baik adalah 900 °C.

Suhu *sintering* yang tinggi juga bermasalah untuk logam substrat karena dapat menyebabkan transformasi fasa dan pertumbuhan butir. Hal ini dapat menyebabkan sifat mekanik logam substrat berkurang dengan signifikan. Sebuah studi baru-baru ini menunjukkan bahwa sifat mekanis titanium dan SS 316L paduan menurun secara signifikan ketika dipanaskan di atas suhu 1050 °C (Sridhar *et.al.*, 2003). Oleh karena itu, untuk

meminimalkan degradasi HA dan logam, suhu densifikasi idealnya harus di bawah 1000 °C.

KESIMPULAN

Makalah ini telah membahas pelapisan hidroksiapatit pada substrat SS 316 dengan menggunakan metode deposisi elektroforesis. Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa pelapisan HA pada substrat SS 316 lebih tebal pada waktu deposit 60 menit, dengan hasil padat dan homogen didapatkan pada kondisi permukaan substrat yang telah diampas dengan kertas SiC 1200 *grit*, dan suhu *sintering* 900 °C.

Perlu dilakukan kajian lebih lanjut proses *sintering* dalam keadaan hampa udara dan tekanan rendah.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Aoki H. 1991. *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*. Analytical Atomic Spectrometry.
- [2] Baumann H, Bethge K, Bilger G, Jones D, Symietz I. 2002. Thin Hydroxyapatite Surface Layers on Titanium Produced by Ion Implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 196: 286-292.
- [3] Ding S.J. 2003. Properties and Immersion Behavior of Magnetron-Sputtered Multi-Layered Hydroxyapatite/ Titanium Composite Coatings. *Biomaterials* 24: 4233-4238.
- [4] Ducheyne P, Radin S, Heughebaert M, Heughebaert JC. 1990. Calcium Phosphate Ceramic Coatings on Porous Titanium: Effect of Structure and Composition on Electrophoretic Deposition, Vacuum Sintering and In Vitro Dissolution. *Biomaterials* 11(4): 244-54.
- [5] Hwang K, Song J, Kang B, Park Y. 2000. Sol-gel Derived Hydroxyapatite Films on Alumina Substrates. *Surface and Coatings Technology* 123: 252-255
- [6] Hirschhorn. 1980. *Solid State Sintering*, John Wiley & Sons Inc. USA.
- [7] Maburi E. 2009 Pelapisan Nano Komposit Hidroksiapatite/ Chitosan pada SS 316 L dan Ti-6-Al-4V Sebagai Material untuk Prostetik yang Biokompatibel, Murah, dan Kuat. *Laporan Penelitian. Tangerang: Puslit Metalurgi LIPI*.

- [8] Mavis B, Tas AC. 2000. Dip Coating of Calcium Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V Substrates. *American Ceramic Society* 83 [4]: 989–991.
- [9] Meng X, Kwon T.Y., dan Kim K.H. 2008. Hydroxyapatite Coating by Electrophoretic Deposition at Dynamic Voltage. *Dental Materials* 27(5): 666–671.
- [10] Murugan R, Ramakrishna S. 2004. Crystallographic Study of Hydroxyapatite Bioceramics Derived from Various Sources. *American Chemical Society*: 1–2.
- [11] Park E, Condrate R, Lee D, Kociba K, Gallagher P. 2002. Characterization of Hydroxyapatite: Before and After Plasma Spraying. *Material Science* 13: 211–218.
- [12] Reynen P. 1979. The Impact of Sintering on Powder Technology. *Proceeding of the 14th Yugoslav-German Meeting on Material Science and Development*. Beograd.
- [13] Ruys A.J., Zeigler K.A., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., 1992. Ceramics: Adding the Value, *M.J. Bannister (Ed.)*. CSIRO. Melbourne. p. 591.
- [14] Ruys A.J., Wei M., Sorrell C.C., Dickson M.R., Brandwood A, Milthorpe B.K. 1995. Effects on The Strength of Hydroxyapatite. *Biomaterials* 16: 409.
- [15] Saju K.K., George N.K., Sreejith PS. 2007. Bioactive Coatings of Hydroxyapatite on Titanium Substrates for Body Implants. *Proceedings of International Conference on Advanced Materials and Composites*; 729–734. Trivandrum, India.
- [16] Sarkar P, Nicholson P.S. 1996. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Application to Ceramics. *American Ceramic Society* 79(8):1987–2002.
- [17] Shors E.C., Holmes R.E.. 1993. *An Introduction to Bioceramics*, L.L. Hench and J. Wilson (Ed). World Scientific, Singapura.
- [18] Sridhar T.M., Mudali U.K., Subbaiyan M. 2003. Sintering Atmosphere and Temperature Effects On Hydroxyapatite Coated Type 316L Stainless Steel. *Corrosion Science* 45: 2337–2359.
- [19] Song W.H., Jun Y.K., Han Y, Hong SH. 2004. Biomimetic Apatite Coatings on Micro-Arc Oxidized Titania. *Biomaterials* 25: 3341–3349.
- [20] Sontang M. 2000. *Optimasi Hydroxyapatite Dalam Tulang Sapi Melalui Proses Sintering*, Tesis. Depok: Universitas Indonesia.
- [21] Tang F, Uchikoshi T, Ozawa K, Sakka Y. 2002. Electrophoretic Deposition of Aqueous Nano- γ - Al_2O_3 Suspensions. *Material Research Bulletin* 37: 653–660.
- [22] Wang Y-C, Leu I-Chi, Hon M-H. 2004. Kinetics of Electrophoretic Deposition for Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings. *American Ceramic Society* 87(1):84–8.
- [23] Wei M, Ruys AJ, Swain MV, Kim SH, Milthorpe BK, Sorrell CC. 1999. Interfacial Bond Strength of Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite Coatings on Metals. *Material Science* 10: 401–409.
- [24] Wei M, Ruys AJ, Milthorpe B.K., Sorrell CC, Evans JH. 2001. Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings on Metal Substrates: A Nanoparticulate Dual-Coating Approach. *Sol-Gel Science Technology* 21: 39–48.
- [25] Weng W, Zhang S, Cheng K, Qu H, Du P, Shen G, Yuan J, Han G. 2003. Sol-gel Preparation of Bioactive Apatite Films. *Surface Coating Technology* 167: 292–296.
- [26] Xiao X.F., Liu R.F. 2006. Effect of Suspension Stability on Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings. *Materials Letters* 60: 2627 – 2632.
- [27] Yan L, Leng Y, Weng L.T. 2003. Characterization of Chemical Inhomogeneity in Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings. *Biomaterials* 24: 2585–2592.